

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-308843

(43)Date of publication of application : 13.12.1989

(51)Int.Cl.

C03C 3/07
C03C 3/102
C03C 3/105
C03C 3/112
C03C 3/118

(21)Application number : 01-044890

(71)Applicant : OHARA INC

(22)Date of filing : 23.02.1989

(72)Inventor : SENOO TATSUYA

(30)Priority

Priority number : 63 45316 Priority date : 26.02.1988 Priority country : JP

(54) OPTICAL GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive remarkable improvement in life of a forming mold by containing metallic oxides at a specific blending ratio or fluorides obtained by substituting part or more of one or more components in the metallic oxides in the total amount of 0-5wt.% expressed in terms of F2.

CONSTITUTION: An optical glass obtained by containing 15-50wt.% SiO₂, 30-58wt.% PbO, 0.1-7wt.% Li₂O, 0-15wt.% Na₂O, 0-15wt.% K₂O, provided that the total amount of Li₂O, Na₂O and K₂O is 3-25wt.%, 0-15wt.% La₂O₃, 0-10wt.% MgO, 0-10wt.% TiO₂, provided that the total amount of La₂O₃, MgO and TiO₂ is 0.1-20wt.%, 0-5wt.% ZrO₂, 0-10wt.% Al₂O₃, provided that the total amount of ZrO₂ and Al₂O₃ is 0.1-10wt.%, 0-20wt.% ZnO, 0-15wt.% B₂O₃, 0-5wt.% Y₂O₃, 0-5wt.% Gd₂O₃, 0-10wt.% CaO, 0-10wt.% SrO, 0-9wt.% BaO, 0-15wt.% Nb₂O₅, 0-5wt.% Ta₂O₅, 0-5wt.% WO₃, 0-5wt.% P₂O₅, 0-1wt.% As₂O₃ and 0-5wt.% Sb₂O₃. Alternatively, a fluoride component prepared by substituting part or more of one or more metallic oxides thereof is contained in the total amount of 0-5wt.% expressed in terms of F2 to afford the optical glass.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-308843

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)12月13日
 C 03 C 3/07 6570-4G
 3/102 6570-4G
 3/105 6570-4G
 3/112 6570-4G
 3/118 6570-4G 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光学ガラス

⑯ 特 願 平1-44890

⑰ 出 願 平1(1989)2月23日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)2月26日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-45316

㉑ 発 明 者 妹 尾 龍 也 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

㉒ 出 願 人 株 式 会 社 オ ハ ラ 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

| 明 細 書 | | | |
|--|----------|---|--------|
| 1. 発明の名称 | 光学ガラス | ZnO | 0~20%、 |
| 2. 特許請求の範囲 | | B ₂ O ₃ | 0~15%、 |
| 重量%で、 | | Y ₂ O ₃ | 0~5%、 |
| SiO ₂ | 15~50%、 | Gd ₂ O ₃ | 0~5%、 |
| PbO | 30~58%、 | CaO | 0~10%、 |
| Li ₂ O | 0.1~7%、 | SrO | 0~10%、 |
| Na ₂ O | 0~15%、 | BaO | 0~9%、 |
| K ₂ O | 0~15%、 | Nb ₂ O ₅ | 0~15%、 |
| ただし、Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O | | Ta ₂ O ₅ | 0~5%、 |
| | 3~25%、 | WO ₃ | 0~5%、 |
| La ₂ O ₃ | 0~15%、 | P ₂ O ₅ | 0~5%、 |
| MgO | 0~10%、 | As ₂ O ₃ | 0~1%、 |
| TiO ₂ | 0~10%、 | Sb ₂ O ₃ | 0~5%、 |
| ただし、La ₂ O ₃ +MgO+TiO ₂ | | および、上記各金属酸化物の1種または2種以上の成分の一部または全部と置換した酸化物成分のF ₂ としての合計量0~5%を含有することを特徴とする光学ガラス。 | |
| | 0.1~20%、 | | |
| ZrO ₂ | 0~5%、 | (以下余白) | |
| Al ₂ O ₃ | 0~10%、 | | |
| ただし、ZrO ₂ +Al ₂ O ₃ | | | |
| | 0.1~10%、 | | |

特開平1-308843 (2)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、屈折率 (n_d) が約1.55~1.80、アベ数 (v_d) が約25~44の範囲の光学常数を有し、かつ屈伏温度 (A_t) が約450℃以下であって、精密プレス成形に適した光学ガラスに関する。

〔従来の技術〕

近年、プレス成形したガラスを、新産工程無しにレンズ、プリズム等の光学素子として使用する、いわゆる精密プレス技術の研究開発がすすんでいる。この精密プレスのためには、成形型の面精度を保持することが重要であるが、成形型が高圧にさらされるため、型表面の酸化や組織の変化がおきやすく、型は急速に劣化し、寿命が短くなりやすい。この問題の解決手段として、成形型の材質や使用法に関する技術も知られているが、これらは経済的不利を伴ないやすすため、できる限り成形温度を低く保つことが望ましい。そこで、これに適する低屈伏温度の光学ガラスが実望さ

れている。

従来から、比較的低温成形性の光学ガラスとして、 $SiO_2-PbO-Na_2O/K_2O$ 系のいわゆるフリントタイプの類のガラスが知られているが、この系のガラスは上記要望からすれば、屈伏点 (A_t) が全般に高く不満足であった。そこで、この低温成形性を改善するため、種々の提案がなされており、例えば、特開昭62-27422号公報には、 $SiO_2-B_2O_3-TiO_2/Nb_2O_5/PbO-Li_2O$ 系のガラスが開示されているが、その改善効果は不十分である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上記の現状にかんがみてなされたもので、その目的は、屈折率 (n_d) 約1.55~1.80、アベ数 (v_d) 約25~44の範囲の光学常数と化学的耐久性とを維持させつつ、低温成形性が改善され一段と精密プレスに適する光学ガラスを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、上記目的を達成するため、試験研

究を重ねた結果、 $SiO_2-PbO-Li_2O$ 系のガラスにおいて、 La_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 成分の1種または2種以上、および ZrO_2 と Al_2O_3 の1種または2種を添加共存させることにより、所望の光学常数と化学的耐久性とを維持しつつ一段と低い A_t を有するガラスが得られることをみだし、本発明をなすにいたった。

本発明にかかる光学ガラスの組成の特徴は、特許請求の範囲に記載のとおり、重量%で、

SiO_2 15~50%、

PbO 30~58%、

Li_2O 0.1~7%、

Na_2O 0~15%、

K_2O 0~15%、

ただし、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$

3~23%、

La_2O_3 0~18%、

MgO 0~10%、

TiO_2 0~10%、

ただし、 $La_2O_3+MgO+TiO_2$

0.1~20%、

ZrO_2 0~5%、

Al_2O_3 0~10%、

ただし、 $ZrO_2+Al_2O_3$

0.1~10%、

ZnO 0~20%、

B_2O_3 0~15%、

Y_2O_3 0~5%、

Gd_2O_3 0~5%、

CaO 0~10%、

SnO 0~10%、

BaO 0~8%、

Nb_2O_5 0~15%、

Ta_2O_5 0~5%、

WO_3 0~5%、

P_2O_5 0~5%、

As_2O_3 0~1%、

Sb_2O_3 0~8%、

および、上記各金属酸化物の1種または2種以上

特開平1-308843(3)

の成分の一部または全部と置換した非化合物成分の F_2 としての合計量 0~5% を含有させたところにある。

つぎに、上記のとおり、各成分の組成範囲を限定した理由について述べる。

SiO_2 成分は、ガラス形成成分としてはたらくが、その量が 15% 未満であるとガラスの失透傾向が増大し、50% を超えると、 Al の上昇をまねくばかりでなく、ガラス溶解時に未溶解物を生じ易くなる。

PbO 成分は、屈折率を高め、比較的低い Al を与えるのに有効であるが、その量が 30% 未満であると Al の上昇をまねき、58% を超えると、化学的耐久性が劣化しやすくなる。

Li_2O 成分は、少量の添加により、ガラスの安定性を損なうことなく Al を下げる効果のある重要な成分であるが、0.1% 未満では、その効果が著しくなく、7% を超えると、ガラスの失透傾向が増大する。

Na_2O 、 K_2O 成分は、ガラスの溶解性を改

変ではないが、ガラスの耐失透性、化学的耐久性の改善、 Al および光学恒数の調整等の為に、必要に応じ添加することができる。

ZnO 成分は、 Al を下げる効果があり、化学的耐久性を劣化させない範囲で 20% まで添加することができる。

B_2O_3 成分は、溶解性の改善や、屈折率の調整に有効であり、15% まで添加できる。

Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 CaO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 および WO_3 の各成分は、化学的耐久性の向上と、光学恒数の調整に効果があり、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Ta_2O_5 および WO_3 はそれぞれ 5% まで、 CaO は 10% まで、 Nb_2O_5 は 15% まで添加することができる。

SrO および BaO 成分は、安定性を向上させる効果があり、それぞれ 10% および 9% まで添加可能である。

P_2O_5 成分は、 Al を下げる効果があるが、5% を超えると化学的耐久性が劣化する。

As_2O_3 は、ガラスの脱泡・増量剤として効

果すると共に、 Al を低下させる効果があるが、それぞれ、15% を超えると、ガラスの化学的耐久性が劣化する。また、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O 成分の 1 種または 2 種以上の合計量が 3% 未満では、所望の Al が得難く、25% を超えると、ガラスの安定性、化学的耐久性が劣化する。

本発明のガラスにおいて、化学的耐久性を維持しつつ、比較的多量のアルカリ金属酸化物成分を添加して一段と低い Al 値を得るためには、 La_2O_3 、 MgO および TiO_2 成分の 1 種または 2 種以上と ZrO_2 および Al_2O_3 成分の 1 種または 2 種とを添加共存させる必要があるが、これらの成分のうち、 La_2O_3 、 MgO および TiO_2 の量は、それぞれ、18%、10% および 10% まで、合計で 0.1~20% の範囲とし、また ZrO_2 および Al_2O_3 の量は、それぞれ、5% および 10% まで、合計で 0.1~10% の範囲とするのが適当である。

さらに、下記の成分は、本発明のガラスに不可

果があるが、1% 以下で十分である。

Sb_2O_3 成分は、ガラスの清澄、 Al の降下、光学恒数の調整に効果があり、5% まで添加できる。

弗素成分は、ガラスに低分散性を付与し、またガラスの低粘性化を図るのに有効であるが、前記 F_2 としての合計量が 5% を超えると、ガラスを溶解する際に、弗素成分の揮発が多くなり、均質なガラスを得難くなる。

【実施例】

次に、本発明にかかる $SiO_2-PbO-Li_2O-La_2O_3/MgO/TiO_2-ZrO_2/Al_2O_3$ 系光学ガラスの好適な実施組成例 (No.1~No.30) および前記従来のガラスの比較組成例 (No.1) を、これらのガラスの光学恒数 (n_d 、 n_f) および屈折点 (Al)、転移点 (T_g) とともに、表-1 に示す。

(以下空白)

特開平1-308843 (4)

表 - 1

(単位: 重量%)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|---|-------|-------|-------|-------|---------------------------------------|------------|------------------------|---------------------------------------|------------|-------------------------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|------------|-------|
| SiO ₂ | 34.0 | 38.0 | 35.0 | 38.0 | 27.0 | 40.0 | 22.5 | 37.8 | 41.0 | 36.0 | 38.0 | 35.0 | 37.0 | 32.0 | 35.0 |
| PbO | 40.0 | 43.0 | 39.0 | 35.0 | 45.0 | 37.0 | 53.6 | 33.8 | 35.0 | 40.0 | 42.0 | 46.0 | 42.0 | 42.0 | 40.0 |
| Li ₂ O | 3.7 | 2.7 | 2.7 | 3.7 | 2.7 | 3.0 | 2.6 | 5.8 | 1.0 | 3.0 | 2.5 | 2.7 | 3.0 | 2.0 | 2.0 |
| Na ₂ O | 5.0 | 11.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 8.0 | 7.8 | 5.8 | 11.0 | 9.0 | 7.0 | 8.0 | 8.0 | 19.0 | 5.0 |
| K ₂ O | 5.0 | 3.0 | | | 3.0 | 4.0 | 4.0 | | 7.0 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | | 3.0 | 7.0 |
| La ₂ O ₃ | 1.0 | 2.0 | | 2.0 | | 4.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | | 3.5 | | | 3.0 | |
| MgO | 5.0 | | 4.0 | 2.0 | | | | 2.0 | | | | 3.0 | | | 3.0 |
| TiO ₂ | | | | | 3.0 | | | | | 2.0 | | | 2.0 | | |
| ZrO ₂ | | 1.0 | 1.0 | | 4.0 | | 3.0 | | | 2.0 | 2.0 | | | 2.0 | 2.0 |
| Al ₂ O ₃ | 1.0 | 1.0 | | 1.0 | | 4.0 | | 3.0 | 1.0 | | | 2.0 | 2.0 | 2.0 | |
| ZnO | 7.0 | | 8.0 | 19.0 | | | | 4.0 | | | | | | | |
| B ₂ O ₃ | | | | | | | | 2.0 | | | | | | | |
| As ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sb ₂ O ₃ | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | | | | | | | 0.3 | 4.0 | | |
| その他 | | | | | Nb ₂ O ₅ 8.0 | CaO 4.8 | WO ₃ 4.6 | Ta ₂ O ₅ 2.0 | SnO 5.0 | GeO ₂ 3.0 | K ₂ PO ₄ 5.0 | | Ta ₂ O ₅ 4.0 | SeO 3.0 | |
| Li ₂ O+Na ₂ O +K ₂ O | 13.7 | 16.7 | 12.7 | 13.7 | 15.7 | 15.0 | 14.0 | 11.2 | 19.0 | 12.0 | 12.5 | 14.7 | 12.0 | 15.0 | 14.0 |
| ①La ₂ O ₃ +MgO +TiO ₂ | 4.0 | 2.9 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 4.0 | 2.9 | 4.9 | 2.0 | 2.0 | 3.5 | 3.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 |
| ②ZrO ₂ +Al ₂ O ₃ | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 2.0 |
| ③+④ | 5.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 7.0 | 0.0 | 6.0 | 7.0 | 3.0 | 4.0 | 6.5 | 5.0 | 5.0 | 7.0 | 5.0 |
| n d | 1.852 | 1.822 | 1.846 | 1.865 | 1.758 | 1.833 | 1.780 | 1.659 | 1.921 | 1.667 | 1.681 | 1.839 | 1.870 | 1.877 | 1.855 |
| v d | 36.1 | 34.5 | 35.1 | 35.6 | 39.3 | 37.0 | 25.9 | 37.0 | 36.0 | 33.7 | 33.0 | 35.5 | 38.0 | 32.8 | 34.8 |
| T g | 372 | 366 | 370 | 388 | 874 | 350 | 352 | 390 | 374 | 382 | 371 | 381 | 384 | 386 | 384 |
| A t | 414 | 405 | 420 | 419 | 417 | 419 | 399 | 424 | 418 | 425 | 424 | 400 | 425 | 422 | 425 |

表 - 1 (つづき)

(単位: 重量%)

| | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 1 |
|---|-------|-------|-------|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------------|------------|------------|------------|---|
| SiO ₂ | 25.0 | 42.0 | 42.0 | 39.0 | 28.0 | 29.0 | 33.0 | 30.0 | 40.0 | 39.4 | 29.0 | 20.7 | 26.0 | 15.0 | 15.0 | 25.6 |
| PbO | 40.0 | 41.0 | 44.0 | 35.0 | 48.0 | 51.0 | 42.0 | 50.0 | 35.0 | 38.7 | 50.0 | 51.2 | 55.0 | 57.0 | 58.9 | 57.0 |
| Li ₂ O | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 3.0 | 3.6 | 4.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 2.5 | 4.0 | 4.4 | 3.5 | 4.0 | 5.0 | 0.5 |
| Na ₂ O | 7.0 | 8.0 | 7.0 | 7.0 | 18.6 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 11.1 | 11.0 | 1.4 | 3.5 | | | 2.3 |
| K ₂ O | 3.0 | 5.0 | 4.0 | 3.0 | 4.0 | | 4.0 | | 5.0 | 3.7 | | | | | | 10.3 |
| La ₂ O ₃ | 3.0 | 0.5 | | 7.0 | | 2.0 | | | 1.0 | 1.2 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 0.5 | 0.5 | |
| MgO | | | | | 9.0 | | | 4.0 | 1.0 | | 2.7 | 0.9 | 1.0 | | | |
| TiO ₂ | 1.0 | | 0.5 | | | | 7.0 | | | | | | | | | 4.4 |
| ZrO ₂ | | 0.5 | | 2.0 | 2.5 | 2.0 | | | 1.0 | 1.3 | | 0.2 | | 0.2 | 0.2 | |
| Al ₂ O ₃ | 2.0 | | 0.5 | | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.4 | 0.6 | | | |
| ZnO | 17.0 | | | | | | | 1.0 | | | | 3.6 | | 4.0 | 4.0 | 4.2 |
| B ₂ O ₃ | | | | | | 0.7 | | 0.7 | 0.7 | 0.7 | | 11.6 | 11.5 | 15.0 | 14.0 | 3.8 |
| As ₂ O ₃ | | | | | | 0.3 | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | | | | | |
| Sb ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| その他 | | | | Nb ₂ O ₅ 13.0 | CaF ₂ 4.0 (P ₂ O ₅ 1.0) | | | | | | | WO ₃ 1.0 CaO 3.0 | CeO 1.0 | CaO 4.0 | CaO 5.0 | Nb ₂ O ₅ 8.0 BaO 2.3 |
| Li ₂ O+Na ₂ O +K ₂ O | 12.0 | 16.0 | 13.0 | 13.0 | 14.0 | 14.0 | 17.0 | 14.0 | 16.0 | 17.8 | 14.0 | 5.8 | 7.0 | 4.0 | 3.0 | |
| ①La ₂ O ₃ +MgO +TiO ₂ | 4.0 | 0.5 | 0.5 | 7.0 | 6.0 | 2.0 | 7.0 | 4.0 | 2.0 | 1.3 | 4.7 | 1.5 | 2.0 | 0.5 | 0.5 | |
| ②ZrO ₂ +Al ₂ O ₃ | 2.0 | 0.5 | 0.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 2.3 | 1.0 | 0.7 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | |
| ③+④ | 6.0 | 1.0 | 1.0 | 3.0 | 8.0 | 5.0 | 8.0 | 5.0 | 4.0 | 3.6 | 5.7 | 2.2 | 2.5 | 4.7 | 0.7 | |
| n d | 1.788 | 1.639 | 1.640 | 1.742 | 1.729 | 1.717 | 1.641 | 1.703 | 1.627 | 1.659 | 1.713 | 1.743 | 1.740 | 1.774 | 1.771 | 1.898 |
| v d | 26.5 | 38.0 | 35.0 | 30.2 | 28.4 | 29.3 | 36.8 | 28.4 | 37.0 | 33.0 | 29.5 | 31.9 | 30.1 | 29.3 | 30.5 | |
| T g | 351 | 385 | 358 | 352 | 394 | 341 | 373 | 330 | 344 | 337 | 331 | 338 | 383 | 392 | 412 | 428 |
| A t | 400 | 399 | 381 | 381 | 423 | 379 | 415 | 359 | 394 | 375 | 381 | 427 | 421 | 420 | 441 | 479 |

特開平1-308843 (5)

表-1にみられるとおり、本発明の実施組成例のガラスは、所望の光学恒数を有し、しかもA1値が359℃～441℃と、従来のガラスに比べ、著しく低くなっている。

また、本発明の実施組成例のガラスを用いて、精密プレス成形を行ない、光学素子を作成したところ、いずれも欠陥や表面の腐化を生じることなく、すぐれた製品を得ることができた。

本発明の実施組成例のガラスは、いずれも、酸化物、炭酸塩、硝酸塩および化合物等の原料を所定の酸化物組成が得られるよう適宜選択混合して、石英や白金製等の容器に投入し、これを約1000～1200℃で溶融し、十分な攪拌・撹拌を行った後、適当な温度に下げて、容器から取り出すことにより、容易に製造することができる。

〔発明の効果〕

上述のとおり、本発明の光学ガラスは、 $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 / \text{MgO} / \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 系の組成であるため、所望の光学恒数と、良好な化学的

耐久性を維持しているうえ、改善された低膨張特性を有し、しかも精密プレス時において欠陥や表面の腐化等がなく安定である。

従って、本発明のガラスは、成形型の寿命を著しく向上させることができ、また精密プレス成形による製品を安定して生産することができるので、産業上きわめて有用である。

特許出願人 株式会社 オ ハ ラ